

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002235242 A**

(43) Date of publication of application: **23.08.02**

(51) Int. Cl.

D01F 6/76
D02J 1/22

(21) Application number: **2001027369**

(71) Applicant: **ASAHI KASEI CORP**

(22) Date of filing: **02.02.01**

(72) Inventor: **KATO JINICHIRO**
MORITA TORU

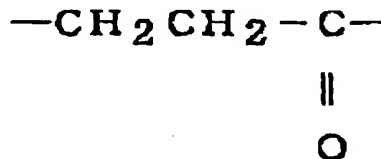
(54) METHOD FOR PRODUCING POLYKETONE FIBER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polyketone fiber by which a high-strength and high-modulus drawn yarn or twisted yarn of a polyketone can be produced by using a comparatively compact drawing installation without using a long drawing machine in good productivity while hardly causing yarn break or fluff.

SOLUTION: In this method for producing the polyketone fiber by spinning the polyketone having repeating units comprising ≥ 90 mol% unit and represented by the formula (1), optionally drying the resultant yarn, and drawing the obtained yarn the obtained yarn is drawn at 3-12 draw ratio, and wound once, and the wound yarn is subjected to the drawing at 1.01-10 draw ratio at the speed lower than that at the above drawing time. The twisting may be carried out after the subsequent drawing or at the same time as the drawing.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-235242

(P2002-235242A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	キーワード (参考)
D 0 1 F 6/76		D 0 1 F 6/76	Z 4 L 0 3 3
D 0 2 J 1/22		D 0 2 J 1/22	J 4 L 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-27369(P2001-27369)

(22) 出願日 平成13年2月2日 (2001.2.2)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 加藤 仁一郎

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成株式会社内

(72) 発明者 森田 徹

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成株式会社内

Fターム (参考) 4L035 BB82 BB93 BB94

4L036 MA04 PA03 UA06

(54) 【発明の名称】 ポリケトン繊維の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明は、繰返し単位の90モル%以上が下記式(1)で示されるポリケトンを紡糸し必要に応じて乾燥後、延伸してポリケトン繊維を製造する方法において、延伸倍率3~12倍で延伸後、一旦巻き取り、その後、前記の延伸時よりも低い延伸速度で、延伸倍率1.01~10の延伸を行うことを特徴とするポリケトン繊維の製造方法である。後段の延伸後に、又は延伸と同時に、撚糸を行ってもよい。

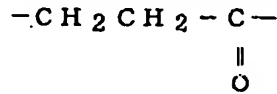
【効果】 本発明の方法により、高強度、高弾性率ポリケトン延伸糸や撚糸を、長大な延伸機を用いることなく比較的コンパクトな延伸設備を用いて、糸切れや毛羽が少なく、生産性よく製造できる。

【化1】



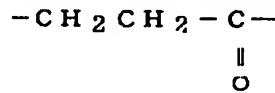
【特許請求の範囲】

【請求項1】 繰返し単位の90モル%以上が下記式(1)で示されるポリケトンを紡糸し、延伸倍率3～12倍で延伸後、一旦巻き取り、その後、前記の延伸時よ



【請求項2】 ポリケトンを紡糸し、乾燥して、延伸倍率3～12倍で延伸後、一旦巻き取ることを特徴とする請求項1記載のポリケトン繊維の製造方法。

【請求項3】 繰返し単位の90モル%以上が下記式(1)で示されるポリケトンを紡糸し、延伸倍率3～12倍で延伸後、一旦巻き取り、次いで、(a)前記の延



【請求項4】 ポリケトンを紡糸し、乾燥して、延伸倍率3～12倍で延伸後、一旦巻き取ることを特徴とする請求項3記載のポリケトン繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリケトン繊維の製造方法に関する。より詳しくは、高強度、高弾性率を有するポリケトン延伸糸や燃糸を長大な延伸機を用いることなく、比較的コンパクトな延伸設備を用いて、糸切れや毛羽が少なく、生産性よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一酸化炭素と、エチレン、プロピレンのようなオレフィンとをパラジウムやニッケルなどの遷移金属錯体を触媒として用いて重合させることにより、一酸化炭素とオレフィンが実質完全に交互共重合したポリケトンが得られることが知られている(工業材料、12月号、第5ページ、1997年)。ポリケトンを産業資材用繊維として応用する検討が多くの研究者によってなされ、高強度、高弾性率、高温での寸法安定性、接着性、耐クリープ特性を生かして、燃糸コードという形態にしてからタイヤコード、ベルト等の補強繊維といった複合材料用繊維への応用が期待されている。

【0003】高強度、高弾性率を有するポリケトン繊維を製造する場合には、ポリケトン繊維の未延伸糸を、少なくとも10倍、好ましくは15倍以上延伸することが必要である。延伸工程においては、延伸倍率が高くなるにつれて結晶化度や分子の配向が高くなるので、延伸倍率の上昇と共に、より高い温度で延伸する必要がでてくる。したがって、ポリケトン繊維の延伸設備においては、延伸ゾーンを段階的に高温にしながら延伸倍率を上げられるように設計する必要がある。

【0004】本発明者らは、通常、延伸ゾーンを2段以上、好ましくは3段以上に分け、各延伸ゾーンで延伸しながら、延伸ゾーンが進むにつれて、前の延伸ゾーンよ

りも低い延伸速度で、延伸倍率1.01～1.0の延伸を行うことを特徴とするポリケトン繊維の製造方法。

【化1】

(1.)

延伸時よりも低い延伸速度で、延伸倍率1.01～1.0の延伸を行った後に燃糸するか、(b)前記の延伸時よりも低い延伸速度で、延伸倍率1.01～1.0の延伸を行いつつ燃糸することを特徴とするポリケトン繊維の製造方法。

【化2】

(1.)

りも数℃～20℃高い温度で延伸することによって、最も高強度、高弾性率のポリケトン繊維を製造することができるを見出している。具体的な例を挙げて説明するならば、エチレン/一酸化炭素コポリマーの場合、第一延伸ゾーンでは、210～230℃で5～8倍、第二延伸ゾーンでは230～250℃で1.1～1.8倍、第三延伸ゾーンでは255～265℃で1.05～1.5倍、第四延伸ゾーンでは255～265℃で1.05～1.3倍の延伸を行う。

【0005】

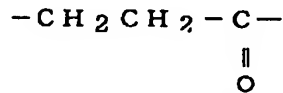
【発明が解決しようとする課題】上記の多段延伸を工業的に行うには、生産性を高めるために各延伸ゾーンに延伸ロールやホットプレート等の加熱装置を連続させて配置し、順次、延伸速度を高くして延伸を行うことが好ましい。しかしながら、上記の多段延伸においては、第一延伸ゾーンや第二延伸ゾーンでは比較的加熱長の短いヒーターを用いても高速延伸できるが、繊維の結晶化や配向が大きく進んだ第三延伸ゾーン以降は繊維の延伸が困難となり、高速で延伸するためには長大な加熱ゾーンが必要となることがわかった。

【0006】このヒーターの長さは、延伸速度にもよるが、工業的な延伸速度を達成するには、通常、数十m～数百mに及ぶものとなる。このような長大な延伸ゾーンは設備費が高い他、糸かけが困難であったり、延伸中に糸切れが生じると、再度糸掛けすることが実質不可能である、という問題があった。本発明が解決しようとする課題は、以上の背景をふまえて、高強度、高弾性率を有するポリケトン繊維を、長大な延伸ゾーンを用いることなく、比較的安価な設備で、糸切れ等が少なく、生産性よく製造する方法を提供することである。

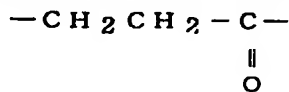
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、ポリケトン繊維の延伸技術を種々検討した結果、目的とする高強度・高弾性率の繊維まで一

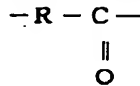
度に延伸することなく、途中の段階で延伸を終了させ、後半の延伸を別途行うことで、長大な加熱ヒーターを用いることなく、比較的安価な延伸設備で高強度、高弾性率ポリケトン繊維が得られる可能性を見いだした。特に、ポリケトン繊維の最大の用途である燃糸工程の前に延伸工程の後半を行うことが最も効率のよい延伸方法であることを見だし、更に検討した結果、本発明に到達した。



【0010】(請求項2)ポリケトンを紡糸し、乾燥して、延伸倍率3～12倍で延伸後、一旦巻き取ることを特徴とする請求項1記載のポリケトン繊維の製造方法、(請求項3)繰返し単位の90モル%以上が下記式(1)で示されるポリケトンを紡糸し、延伸倍率3～12倍で延伸後、一旦巻き取り、次いで、(a)前記の延伸時よりも低い延伸速度で、延伸倍率1.01～1.0の



【0012】(請求項4)ポリケトンを紡糸し、乾燥して、延伸倍率3～12倍で延伸後、一旦巻き取ることを特徴とする請求項3記載のポリケトン繊維の製造方法、である。本発明におけるポリケトンは、繰返し単位の90モル%以上が上記の式(1)で示されるポリケトンである。ポリマー中に、上記の式(1)以外の繰返し



【0014】式中、Rはエチレン基以外の炭素数1～30の有機基であり、例えば、プロピレン基、ブチレン基、1-フェニルエチレン基等が例示される。これらの水素原子の一部又は全部が、ハロゲン基、エステル基、アミド基、水酸基、エーテル基で置換されていてもよい。もちろん、Rは2種以上であってもよく、例えば、プロピレンと1-フェニルエチレンとが混在していてもよい。高強度、高弾性率が達成可能で、高温での安定性が優れる、という観点から、繰返し単位の98モル%以上が上記の式(1)で示されるポリケトンであることが好ましく、最も好ましくは100モル%である。これらのポリケトンには、必要に応じて、酸化防止剤、ラジカル抑制剤、他のポリマー、艶消し剤、紫外線吸収剤、難燃剤、金属石鹸等の添加剤を含んでいてもよい。

【0015】本発明で使用するポリケトンの極限粘度[η]は、溶解性、紡糸性のかねあいから、好ましくは1～20、より好ましくは2～15である。本発明のポリケトン繊維は、上記のポリケトンを紡糸し、必要に応じて乾燥後、延伸する方法において、前記の延伸における延伸倍率が3～12倍で延伸後、一旦巻き取り、その

【0008】すなわち、本発明は、(請求項1)繰返し単位の90モル%以上が下記式(1)で示されるポリケトンを紡糸し、延伸倍率3～12倍で延伸後、一旦巻き取り、その後、前記の延伸時よりも低い延伸速度で、延伸倍率1.01～1.0の延伸を行うことを特徴とするポリケトン繊維の製造方法、

【0009】

【化3】

(1)

延伸を行った後に燃糸するか、(b)前記の延伸時よりも低い延伸速度で、延伸倍率1.01～1.0の延伸を行いつつ燃糸することを特徴とするポリケトン繊維の製造方法、

【0011】

【化4】

(1)

単位、例えば、下記の式(2)に示したもの等を10モル%未満、好ましくは3モル%未満、更に好ましくは1モル%未満の範囲で含有していてもよい。

【0013】

【化5】

(2)

後、前記の延伸時よりも低い延伸速度で延伸倍率1.01～1.0で延伸(後段の延伸)を行って製造できる。

【0016】後段の延伸後に燃糸するか、後段の延伸と同時に燃糸を行ってもよい。紡糸方法としては、湿式紡糸法、乾式紡糸法、熔融紡糸法のいずれでもよいが、高強度、高弾性率が発現できる観点から、湿式紡糸法が最も好ましい。湿式紡糸に用いる溶剤としては、特開平2-12413号公報、特開平4-228613号公報、特表平4-505344号公報などに開示されている、例えばヘキサフルオロイソプロパノール、m-クレゾール、レゾルシン、ハイドロキノンやこれらの混合物からなる有機溶剤を用いることができる。より好ましくは、本発明者らが提案している亜鉛塩、カルシウム塩、イソシアナート塩等の水溶液が、毒性が低く、不燃で、ポリケトンの溶解性が高いので好ましい(例えば、特願平10-236595号に記載された方法)。この他に、沃化リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム等のリチウム塩水溶液を用いることもできる。

【0017】より好ましくは、溶解性、紡糸安定性の観点から、少なくとも1種のハロゲン化亜鉛水溶液又は、

少なくとも1種のハロゲン化亜鉛とハロゲン化亜鉛以外であって、50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を含有する水溶液である。ハロゲン化亜鉛としては、例えば、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛等が挙げられる。これらのハロゲン化亜鉛は純度が高ければ高いほどよく、好ましくは90質量%以上であり、より好ましくは95質量%以上である。回収使用する場合の回収のしやすさ、安定性、価格を考慮すると、特に、塩化亜鉛が好ましい。ハロゲン化亜鉛は、複数の種類のハロゲン化亜鉛を組み合わせて使用してもよい。これらのハロゲン化亜鉛は、結晶水を持った状態で使用しても何ら差し支えない。

【0018】50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩は、50℃の水に1質量%以上溶解する金属塩であれば特に制限はなく、典型金属元素又は遷移金属元素のハロゲン化塩、硫酸塩、リン酸塩、硝酸塩等の無機塩、酢酸塩、ギ酸塩、スルホン酸塩等の有機金属塩のいずれでもよい。ハロゲン化亜鉛と陰イオン元素を共通にすると回収しやすい、という利点を有するので、ハロゲンイオンが共通する金属塩が好ましい。

【0019】金属の種類としては、得られるポリマー溶液の溶液粘度低下の程度が大きい、という観点から、ハロゲン化アルカリ金属とハロゲン化アルカリ土類金属が好ましい。この場合、回収をしやすくする、という観点から、ハロゲン化亜鉛に用いたハロゲンと同じハロゲンを陰イオンに用いることが好ましく、特に、塩化物が好ましい。好ましい具体例としては、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化バリウム、臭化ナトリウム、臭化カルシウム、臭化リチウム、臭化バリウム、沃化ナトリウム、沃化カルシウム、沃化リチウム、沃化バリウム等が挙げられ、ポリマー溶液の粘度低下の大きさ、紡糸の安定性、得られる繊維の着色の少なさ、回収のしやすさ、金属塩の安定性、コストの観点から、特に、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化バリウムが好ましい。このような金属塩は、複数の種類の金属塩を組み合わせて使用してもよい。

【0020】溶剤中に含まれる少なくとも1種のハロゲン化亜鉛の量としては、ハロゲン化亜鉛のみを用いる場合は、50～75質量%が好ましい。少なくとも1種のハロゲン化亜鉛とハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を用いる場合、ハロゲン化亜鉛の濃度は、溶解性のよさから30～75質量%が好ましく、より好ましくは45～70質量%である。ハロゲン化亜鉛と、ハロゲン化亜鉛以外であって、50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩との比は、ポリケトン溶液の粘度の低下と着色の抑制の観点から98/2～20/80が好ましく、より好ましくは90/10～40/60である。この溶液中の少なくとも1種のハロゲン化亜鉛と、ハロゲン化亜鉛以外であって、50℃の水に1質量%以上溶

解する少なくとも1種の金属塩は、溶液中で反応していてもよい。例えば、塩化亜鉛と塩化ナトリウムを用いた場合、溶解条件によっては四塩化亜鉛錯体を形成するが、このような状態になってもよい。

【0021】溶剤に用いる水は、工業的に用いることができるものであれば特に制限はなく、飲料水、硬水、軟水、イオン交換処理した水、川水等、任意のものが使用できる。更に、本発明の目的を阻害しない範囲、通常は溶剤中の50質量%以内で、水以外の溶剤、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、アセトン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の有機溶剤や塩化水素、臭化水素、沃化水素、硫酸等の酸を含有してもよい。

【0022】本発明に用いるポリケトン溶液中のポリマー濃度は、0.005～70質量%である。ポリマー濃度が0.005質量%未満では、濃度が低すぎて繊維の製造コストが高くなる。ポリマー濃度が70質量%を越えると、ポリマーの溶解が極めて困難になる。溶解性、繊維の製造コストの観点から、好ましくは0.2～40質量%、より好ましくは1～30質量%である。ポリケトン溶液中には、本発明の目的を阻害しない範囲で任意の添加物を含有してもよい。そのような含有物としては、酸化防止剤、熱安定剤、艶消し剤、顔料、紫外線吸収剤、光安定剤等や、本発明に用いる溶液に溶解する他のポリマー、例えば、ポリアクリロニトリル、セルロース等が挙げられる。

【0023】ポリケトン溶液の調整方法としては、繰返し単位の90質量%以上が一酸化炭素とオレフィンの交互共重合体であるポリケトンと、上記で説明した水溶液に攪拌しながら一気に、又は数回に分けて添加し、その後、攪拌操作を続けて実質的に完全溶解させて製造することができる。ポリケトン中に含まれるパラジウム、ニッケル、コバルト元素量は100ppm以下が好ましい。

【0024】ポリケトンの形態としては、粉、チップ等、特に制限はないが、溶解速度、重合過程で生成したゲル化物量が少ない、という観点から粉末が好ましい。溶解する時の温度は、特に制限はないが、溶解速度、溶剤の安定性の観点から、通常は5～120℃、好ましくは50～100℃の範囲である。金属の種類、組み合わせによっては、添加した金属塩それ自体や、2種又はそれ以上の金属塩が互いに反応して生成する金属塩や錯体が、温度を下げると結晶化し析出する場合がある。そのような場合は、結晶が析出しない温度で溶解、紡糸を行うことが重要である。

【0025】溶解中にポリケトン溶液に気泡が入らないように、減圧下で溶解させることが好ましい。減圧の程度は特に制限はないが、0.095MPa以下が好ましく、より好ましくは0.03MPa以下、最も好ましく

は0.005MPa以下である。溶解方法としては、例えば、攪拌羽根による攪拌、1軸又は2軸押出機を用いた攪拌、超音波を用いた攪拌等、公知の方法が適用できる。こうして得られたポリケトン溶液は、ごみ、ゲル化物、少量の未溶解ポリマー、触媒残さ等を除去するために、必要に応じてフィルターを通した後、紡口金から押し出し、凝固浴に通してポリケトン繊維状物とする。

【0026】凝固浴は、ポリケトン溶液から金属塩の一部又は全部を除去し、凝固浴に満たされた溶剤にポリケトンが溶解しない状態に変えて繊維形状を保持させる役割を持つ。凝固浴に用いる溶剤としては、特に制限はないが、50質量%以上が水で構成された溶剤が脱塩速度が速い、という点で好ましく、例えば、水、ハロゲン化亜鉛及び/又はハロゲン化亜鉛以外であって50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩を50質量%未満含む水溶液等である。50質量%未満の範囲でメタノール、アセトン、アセトン、メチルエチルケトン等の有機溶剤、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸等を含有してもよい。

【0027】これらの溶剤は、必要に応じて2種以上混合してもよい。特に好ましくは、ハロゲン化亜鉛等の金属塩を繊維状物からできる限り除去できる、という点から、実質的に水100%、ハロゲン化亜鉛を1~45質量%以下含む水溶液、又はハロゲン化亜鉛1~30質量%及びハロゲン化亜鉛以外であって、50℃の水に1質量%以上溶解する少なくとも1種の金属塩1~20質量%を含有する水溶液が好ましい。

【0028】凝固浴の温度は、特に制限はないが、繊維状物からハロゲン化亜鉛等の金属塩の除去効率と、得られる凝固糸の緻密性の観点から、-10~50℃が好ましい。凝固浴に用いる溶剤量は、1時間当たり紡口金から吐出するポリケトン量の1倍以上が好ましく、より好ましくは30倍以上である。こうして固化した繊維状物は、必要に応じて水又はpHが4以下の水溶液で少なくとも1回洗浄してもよい。洗浄は、凝固浴で除去できなかった金属塩を溶解するために好ましい。特に、塩化亜鉛を用いる場合、塩化亜鉛を一度水に溶解させた後、水で希釈すると水に溶解しにくい亜鉛塩が生成する。この亜鉛塩を除くためには、大量の水で更に洗浄したり、好ましくはpHが4以下の水溶液、例えば、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸等の水溶液で洗浄することが極めて有効である。また、水に溶解しにくい亜鉛塩の溶解性を高めるためには、これらの洗浄水の温度を40℃以上、好ましくは50~95℃にする。

【0029】以上のような凝固、洗浄において、得られた繊維状物に含まれる亜鉛量を乾燥繊維量中3500ppm以下にすることが重要である。3500ppmよりも亜鉛元素残量が多いと、延伸工程において、高い強度や弾性率を発現するための高倍率延伸ができなくなるの

である。亜鉛残量を3500ppm以下にするには、凝固浴の長さ、洗浄時間を調節し、脱塩速度を上げるために凝固浴や洗浄水の温度を40℃以上にする事で達成できる。

【0030】金属塩が除去された繊維状物は水を大量に含んでいるので、50℃以上の温度で乾燥して水分の一部又は全部を除くことが好ましい。乾燥方法としては、延伸しながら、定長で又は収縮させながら乾燥してもよい。乾燥時の温度としては、目標とする乾燥程度により任意に設定できるが、通常50~300℃、好ましくは100~250℃である。乾燥するための装置としては、トンネル型乾燥機、ロール加熱機等、公知の設備を用いることができる。

【0031】こうして得られた未延伸糸は、延伸倍率3~12倍で延伸後、一旦巻き取り、その後、前記の延伸時よりも低い延伸速度で延伸倍率1.01~10の延伸（後段の延伸）を行うことが必要である。まず、未延伸糸は、延伸倍率3~12倍に延伸することが必要である。延伸倍率が3倍未満では、後段の延伸で高強度が達成しにくくなる他、結晶化度や非晶部分の配向が不十分なので繊維の構造変化が起きやすく、保存安定性及び取り扱い性の点で問題になりやすい。また、その後の延伸倍率が高くなって、長大な設備が必要となる。延伸倍率が12倍を越えると、繊維にボイドや欠陥が生じ、後段の延伸を行っても強度や弾性率の発現の程度が低くなる。

【0032】未延伸糸は適度に分子が配向し、物性に経時変化がなく、保存安定性が増すと同時に取り扱いが容易になり、かつ、高強度や高弾性率が発現できる、という観点から、延伸倍率は、好ましくは5~10倍、より好ましくは6~9倍である。延伸は加熱下で行うことが好ましく、好ましくは150~300℃、より好ましくは200~270℃である。必要に応じて2段階以上に延伸倍率を変えて延伸することが糸切れや毛羽を減らせる点で好ましい。この場合、延伸の回数が増加すると共に、分子配向や結晶化が進行するので、より配向した構造を解きほぐすために、前の延伸と同じ温度か、それよりも高い温度を適用することが好ましい。例えば、10倍の延伸を行うには、265℃で1回で熱延伸するよりも、まず、260℃で7倍の延伸を行い、その後、268℃で1.43倍の延伸を行うことが好ましい。

【0033】延伸速度は、特に制限はないが、通常は30~2000m/min、好ましくは100~1500m/minである。こうして延伸されたポリケトン繊維は、通常、強度1.8~13.5cN/dtex、伸度3~20%の値を示す。以上のようにして、3~12倍に延伸されたポリケトン繊維は、一旦巻き取る必要がある。一旦巻き取ることにより、後段の延伸を低速で行うことが可能となる。巻き取りは公知の巻き取り設備を使用してよく、巻き取り速度は延伸速度と同じか、それよ

りも低い速度で巻き取ることが、巻き取り時の巻き締まりが起こらないでの好ましい。巻き締まりとは、巻き取った糸によって紙管が締め付けられ、巻きフォームが悪くなったり、巻き糸が巻き取り機から取り外せなくなることを指す。

【0034】巻き取る量には特に制限はないが、切り替えの効率と取り扱い性の点から0.5~20kg、好ましくは2~15kgである。こうして巻き取られたポリケトン繊維は、後段の延伸として、前記の延伸時よりも低い延伸速度で延伸倍率1.01~10の延伸を行うことが必要である。延伸を連続して行くと、後段の延伸は高速延伸となり長大な加熱ヒーターが必要となるが、このように延伸を2段に分けて行うことで、後段の延伸は低速で行うことが可能となる。その結果、短いヒーターであっても糸切れや毛羽が少なく、安定に高強度、高弾性率繊維を得ることが可能となる。

【0035】特に、ポリケトン繊維の用途はタイヤコードや各種補強材が主となるが、これらの用途において、ポリケトン繊維は加熱工程を経て燃糸として使用される。加熱は、通常、数10~150m/minで行われるので、その前に延伸を行えば、予め、高価な長大なヒーターを用いて高強度、高弾性率繊維を製造しなくても、燃糸機を改造するだけで安定に効率よくポリケトン繊維の燃糸を生産することができる。これが本発明の最大の特徴である。

【0036】一旦巻き取った後の延伸（後段の延伸）の延伸倍率が1.01倍未満では、高強度、高弾性率は達成できない。延伸倍率が10倍を超えると、糸切れや毛羽の発生比率が高くなる。好ましくは、1.05~5倍、より好ましくは、1.1~2倍である。延伸は加熱下で行うことが好ましく、好ましくは200~280℃、より好ましくは250~270℃である。また、必要に応じて2段階以上に延伸倍率を変えて延伸することが糸切れや毛羽を減らせる点で好ましい。

【0037】こうして延伸を受けた繊維はそのまま巻き取ることでもできるし、巻き取ることなくそのまま燃糸してもよい。燃糸の方法は公知の方法をそのまま使用することができる。例えば、原糸に下燃りをかけ、次いで、これを2~3本合わせて逆方向に上燃りを施してもよい。1本だけに燃りをかけてもよい。燃り数としては、好ましくは耐疲労性と強度の観点から1.0~5.00T/m、より好ましくは100~450T/mである。また、後段の延伸を行いつつ、上記の燃糸を同時に行ってもよい。

【0038】

【発明の実施の形態】本発明を実施例により具体的に説明するが、それらは本発明の範囲を限定するものではない。実施例の説明中に用いられる各測定値の測定方法は次の通りである。

(1) 極限粘度

極限粘度 $[\eta]$ は次の定義式に基づいて求められる値である。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (T - t) / (t \cdot C)$$

式中の t 及び T は純度98%以上のヘキサフルオロイソプロパノールとヘキサフルオロイソプロパノールに溶解したポリケトンの希釈溶液の25℃での粘度管の流過時間である。 C は、上記溶液100mL中のグラム単位による溶質質量値である。

(2) 強伸度

繊維の強伸度は、JIS-L-1013に準じて測定した。

【0039】

【実施例1】極限粘度5.6のエチレン/一酸化炭素完全交互コポリマーを塩化亜鉛/塩化カルシウム/水（質量比22/40/38）からなる溶剤に、ポリマー濃度が7.5質量%になるように溶解して紡糸原液を製造し、80℃で紡孔径0.16mm、孔数20の紡口口金から吐出し、10mmのエアギャップを通して、5℃の水を満たした浴長1.2mの凝固浴、2%の硫酸を含む浴長2mの洗浄浴、水を連続的に吹きかけるネルソンロールを順次通し、定長で220℃の乾燥ラインを通した後、連続する2つのホットプレートを通して延伸を行い、巻き取った。延伸倍率は、225℃の第一ホットプレートで7倍、240℃の第二ホットプレートで1.3倍（総延伸倍率は、9.1倍）、延伸速度は70m/minとした。

【0040】こうして巻き取った繊維を、2つの連続するホットプレート（各加熱長2m）を介して、順に1.4倍、1.3倍で延伸後、30m/minで巻き取った。この時の2つのホットプレート温度をそれぞれ、250℃と270℃に設定した。延伸による毛羽や糸切れの発生はなく、安定的に延伸を行うことができた。得られた延伸糸の強度は17.2cN/dtex、伸度は4.2%、弾性率は423cN/dtexと良好な結果を示した。

【0041】

【実施例2】極限粘度5.6のエチレン/一酸化炭素完全交互コポリマーを塩化亜鉛/塩化カルシウム/水（質量比22/40/38）からなる溶剤に、ポリマー濃度が7.5質量%になるように溶解して紡糸原液を製造し、80℃で紡孔径0.16mm、孔数50の紡口口金から吐出した。次いで、10mmのエアギャップ、5℃の水を満たした浴長1.2mの凝固浴、2%の硫酸を含む浴長2mの洗浄浴を順次通した。洗浄された繊維を、水を連続的に吹きかけるネルソンロールに通し、定長で220℃の乾燥機で乾燥した。次いで、連続する2つのホットプレートを通して延伸を行った。

【0042】延伸倍率は、225℃の第一ホットプレートで7倍、240℃の第二ホットプレートで1.3倍

(総延伸倍率は、9.1倍)、延伸速度は60m/minとした。延伸したポリケトン繊維を20本合わせて巻き取った。巻き取った繊維を、2つの連続するホットプレート(各加熱長2m)を介し、順に、1.35、1.25倍で延伸後、連続して撚糸機に導いた。この時の2つのホットプレート温度は、それぞれ250℃と260℃に設定し、390T/mの撚りを掛けながら、30m/minで巻き取った。撚糸の際に毛羽やループの発生はなく、安定的に撚糸を行うことができた。得られた撚糸の強度は13.7cN/dtexと良好であった。

【0043】

【比較例1】実施例1において、一旦巻き取ることなく、連続的に延伸を行ったが、3段目、4段目の延伸に、実施例1で用いた加熱長2mのホットプレートを使用すると糸切れが発生し、延伸糸を巻き取ることができなかった。そこで、3段目、4段目の延伸の際に、加熱長が6mの筒型加熱炉を用いたところ、延伸を行うこと

ができた。この結果からもわかるように、3段、4段を連続延伸するには、長大な加熱長が必要となる。

【0044】

【発明の効果】高強度、高弾性率を有するポリケトン繊維の生産性を高めるには、多段延伸を行うと共に、延伸速度を増加させる必要があり、そのためには長大な延伸機を必要とする。しかしながら、本発明の方法によると、比較的コンパクトな延伸機を用いて、糸切れや毛羽の発生もなく、安定してポリケトン繊維を製造することができる。特に、ポリケトン繊維はタイヤコード、各種補強材等、撚糸形態で使用する人が多いので、撚糸は数10m/min~150m/minの低速で行うのが常である。本発明のように、撚糸の前に後段の延伸を行えば、高延伸倍率を施したポリケトン繊維をわざわざ製造しなくても、効率よくポリケトン撚糸を製造することができる。